



TITLE:

Studies on PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complexes Stabilized by a Fused-Ring Bulky Protection Group( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Taguchi, Hiroomi

---

CITATION:

Taguchi, Hiroomi. Studies on PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complexes Stabilized by a Fused-Ring Bulky Protection Group. 京都大学, 2018, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2018-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21268>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により本文は2019-04-01に公開; 許諾条件により要約は2018-06-01に公開

京都大学	博士（工 学）	氏名	田 口 廣 臣
論文題目	Studies on PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complexes Stabilized by a Fused-Ring Bulky Protection Group (嵩高い縮環型保護基により安定化されたPNP ピンサー型ホスファアルケン錯体に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>P=C 二重結合化合物であるホスファアルケンはエネルギー準位の極めて低い<math>\pi^*</math>軌道を持ち、遷移金属に対して強い<math>\pi</math>受容性配位子として働くが、その一方で、活性なフロンティア軌道の存在に起因して化学的安定性に乏しく、その合成には嵩高い立体保護基による速度論的安定化が必要である。従来から Mes*基が立体保護基として多用されてきたが、Mes*基は有機金属錯体上で反応性を示すことがあり、ホスファアルケン配位子を有機金属化学に利用する際の障害となっていた。本論文は、配座安定性に優れた嵩高い縮環型保護基を用いてこの問題の解決を図り、特異な構造や反応性を示す PNP ピンサー型ホスファアルケン錯体を創製できることを示したもので、序論と本論 5 章および結論からなっている。</p> <p>序論では、本研究の背景と目的、ならびに本論文の概要を述べている。</p> <p>第 1 章では、酸化還元に関与する活性なノンイノセント PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子(PPEP)の触媒的合成と、ルテニウムおよびロジウム錯体への適用、ならびに化学量論的な錯体反応を用いた PPEP の生成経路の検討結果について述べている。PPEP は 2,6-ビス(ホスファエチル)ピリジン(BPEP)から、一方の Mes*-P=CH 基の C-H 付加環化によって合成されるが、従来、その選択的な合成はイリジウム錯体でのみ達成され、PPEP を他の遷移金属錯体に適用することは困難であった。本研究では、触媒量の白金錯体を用いて BPEP から遊離の PPEP を合成できることを見出している。また、合成された PPEP をルテニウムおよびロジウムに配位させ、得られた錯体の構造について論じている。さらに、BPEP と白金錯体との化学量論反応について検討し、BPEP 白金(0)錯体とヒドリド白金(II)錯体を中間体とする PPEP の生成経路を提案している。</p> <p>第 2 章では、s-ヒドリンダセン骨格を基盤とする縮環型立体保護基(Eind)を導入した PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子(Eind-PPEP)を新規に開発し、ロジウムおよびイリジウム錯体上での配位子特性について論じている。第 1 章で合成単離された Mes*基を立体保護基とする PPEP 配位子は、ロジウム錯体上で依然として不安定であった。本章では、配座安定性に優れた Eind 基を立体保護基に用いてその解決を図っている。まず、ピリジンの 2,6 位に Mes*-P=CH 基と Eind-P=CH 基とをもつ非対称配位子(Eind-BPEP)を合成している。続いて、これを配位子とするロジウムおよびイリジウム錯体を合成し、合成した錯体が Mes*-P=CH 基の選択的な C-H 付加環化を起こし、他方のホスファアルケニル基(Eind-P=CH)を保持したまま、Eind-PPEP 錯体へと誘導化されることを示している。さらに、塩基による脱プロトン化により脱芳香族化ピリジン骨格をもつ Eind-PPEP*錯体へと変換し、得られた錯体が中心金属の種類によってアンモニアに対して異なる反応性を示すことを明らかにしている。すなわち、ロジウム錯体は配位子置換反応によりアンミン錯体を、イリジウム錯体は金属-配位子協同作用による N-H 結合の切断によりアミド錯体をそれぞれ選択的に生成する。この相違について DFT 計算を用いて検討し、中心金属の違いによってアンミン錯体とアミド錯体の熱</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	田口 廣 臣
<p>力学的安定性が逆転し、これにより生成する錯体が異なることを示している。</p> <p>第3章では、脱芳香族化ピリジンを母核とする PPEP*あるいは Eind-PPEP*配位子を有するロジウムおよびイリジウム錯体が、常温常圧の穏和な条件下、二酸化炭素のヒドロシリル化に触媒活性を示すことを述べている。特にイリジウム錯体の触媒活性が高く、また塩化物イオンの添加により触媒効率がさらに向上し、その触媒回転数が、室温で 3100、40 °C で 5100 に達することを示している。さらに、DFT 計算結果をもとに、金属-配位子協同作用による Si-H 結合の切断過程を起点とする新規な触媒サイクルを提案している。</p> <p>第4章では、嵩高い縮環型保護基である Eind 基を用いて安定化された 2,6-ビス(ホスファエチル)ピリジン配位子 (Eind<sub>2</sub>-BPEP)を開発し、これを用いて、中性の形式 d<sup>10</sup> 錯体としては前例のない、平面四角形構造をもつ白金(0)錯体を合成単離できることを示している。まず、第1章の反応経路解析において、異常な NMR 化学シフトを示す BPEP 白金(0)錯体が観測されたことを述べ、これを安定に単離するために Eind<sub>2</sub>-BPEP を設計し、その合成法を開発している。続いて、Eind<sub>2</sub>-BPEP と PPh<sub>3</sub>を配位子とする四配位白金錯体を合成単離し、この錯体が、平面四角形構造を有する特異な白金(0)錯体であることを明らかにしている。また、同一の配位子を有する同族のパラジウム(0)およびニッケル(0)錯体を合成し、それらが歪んだ四面体形構造をもつ通常形式 d<sup>10</sup> 錯体であることを示している。中心金属の違いによる幾何構造の違いについて DFT 計算を用いた分子軌道解析により検討し、白金錯体の構造特異性が、低いエネルギー準位に π*軌道を有する Eind<sub>2</sub>-BPEP 配位子と、重い原子核をもつ白金に現れる顕著な相対論効果に基づく強い混成 s-d 混成に起因することを示している。</p> <p>第5章では、第4章の知見をもとに、電子的特性の異なる一連の単座配位子(L)を PPh<sub>3</sub>の代わりに導入した Eind<sub>2</sub>-BPEP 白金(0)錯体を合成し、それら錯体が L の種類によらず平面四角形構造をもつことを明らかにしている。また、DFT 計算を用いて、L の π受容性の増加に伴い平面構造からの歪みに対する錯体の柔軟性が顕著に増すことを示している。さらに、これらの錯体が近赤外領域に強い吸収を示し、L の π受容性の増加に伴って吸収帯が顕著に浅色シフトすることを示している。</p> <p>結論では、本論文で得られた研究成果を総括している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

P=C 二重結合化合物であるホスファアルケンエネルギー準位の極めて低い $\pi^*$ 軌道をもち、遷移金属に対して強い $\pi$ 受容性配位子として働くが、その一方で、活性なフロンティア軌道の存在に起因して化学的安定性に乏しく、有機金属化学で利用する際の障害となっていた。本論文は、嵩高い縮環型保護基を用いてこの問題の解決を図り、特異な構造や反応性を示す PNP ピンサー型ホスファアルケン錯体を創製できることを明らかにしたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. 白金触媒を用いて、2,6-ビス(ホスファエテニル)ピリジン(BPEP)から、ピリジンの2,6位にホスホラニルメチル基とホスファエテニル基とを有する非対称 PNP ピンサー型配位子(PPEP)を合成し、ヒドリド白金錯体を中間体とする反応経路を提案した。

2. *s*-ヒドリダセン骨格を基盤とする縮環型立体保護基(Eind)を組み込んだ非対称 PNP ピンサー型配位子(Eind-PPEP)を開発し、ロジウムおよびイリジウム錯体上でノンイノセント配位子として機能することを明らかにした。また、イリジウム錯体がアンモニアの N-H 結合を室温で瞬時に切断できることを示した。

3. 脱芳香族化ピリジンを母核とする PPEP\*あるいは Eind-PPEP\*配位子をもつイリジウム錯体が、常温常圧の穏和な条件下、二酸化炭素のヒドロシリル化に高い触媒活性を示すことを明らかにした。また、DFT 計算に基づき、金属-配位子協同作用による Si-H 結合切断を起点する新規な触媒反応機構を提案した。

4. Eind 基を用いて安定化された 2,6-ビス(ホスファエテニル)ピリジン配位子(Eind<sub>2</sub>-BPEP)を開発し、これを用いて、中性の形式 d<sup>10</sup> 錯体としては前例のない、平面四角形構造をもつ白金(0)錯体の合成単離に成功した。また、この特異な配位構造が、低いエネルギー準位に $\pi^*$ 軌道を有する Eind<sub>2</sub>-BPEP 配位子と、重い原子核をもつ白金に現れる顕著な相対論効果に起因する強い s-d 混成によって安定化されることを示した。

5. Eind<sub>2</sub>-BPEP 配位子と種々の単座配位子とを組み合わせ、近赤外領域に強い吸収を示す一連の白金(0)錯体を合成できることを示した。また合成した錯体が、単座配位子の種類によらず平面四角形構造をもつことを示した。さらに、単座配位子の $\pi$ 受容性の増加に伴って吸収帯が顕著に浅色シフトすることを明らかにした。

以上、本論文は化学的安定性に優れた PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子を新たに開発し、その遷移金属錯体が既存の配位子系には見られない特異な構造と反応性を示すことを示したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年3月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、平成31年4月1日までの間、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 年 月 日以降